UEBER

ORTHOAMIDOBENZALDEHYD

UND

seine Ueberführung in substituirte Chinoline.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

K. LUDWIGS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

EINGEREICHT VON

KARL FRIEDRICH GÖHRING

AUS BIEDESHEIM.

MÜNCHEN.

1883.

UEBER

ORTHOAMIDOBENZALDEHYD

UND

seine Ueberführung in substituirte Chinoline.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

K. LUDWIGS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

EINGEREICHT VON

KARL FRIEDRICH GÖHRING

AUS BIEDESHEIM.

MÜNCHEN.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0143

An dieser Stelle erlaube ich mir meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bæyer, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für sein gütiges Wohlwollen zu danken.

Gleichzeitig ist es mir angenehme Pflicht, Herrn Privatdocent Dr. Paul Friedländer meinen besten Dank abzustatten für seine Liebenswürdigkeit und für Rath und That, womit er mir während dieser Arbeit an die Hand ging.

Einleitung.

Die Darstellung organischer Verbindungen, welche gleichzeitig eine Aldehyd- und eine Amidogruppe enthalten, liess wegen der grossen Reaktionsfähigkeit beider Atomcomplexe in mehr als einer Richtung interessante Ergebnisse erwarten, wesshalb es nicht an Versuchen gefehlt hat, Amidoaldehyde darzustellen.

Die Leichtigkeit, mit welcher Aldehydgruppen auf Amidogruppen unter Wasserabspaltung einwirken, konnte es zwar von vornherein zweifelhaft erscheinen lassen, ob derartige Amidoaldehyde überhaupt existenzfähig seien und einige früher angestellte Versuche schienen in der That diese Auffassung zu bestätigen. So erhielt man aus dem am frühesten zugänglichen Metanitrobenzaldehyd durch Reduktion einen festen, amorphen, kaum basischen Körper, welcher offenbar als Condensationsprodukt eines vielleicht intermediär gebildeten Metaamidobenzaldehyds zu betrachten ist und ähnliche Resultate ergab die Reduktion des Para-[1]) und des Orthonitrobenzaldehyds[2]), welche gleichfalls zur Bildung amorpher Condensationsprodukte führte.

---

[1]) O. Fischer: D. R. P. Nr. 16710, Ber. XV 100.

[2]) P. Friedländer u. R. Henriques Ber. XV 2109.

Indessen gelang es Gabriel[1]), durch Anwendung einer eigenthümlichen Methode, nämlich durch Oxydation von Nitrosomethyl-o-amidobenzol mit saurer Eisenchloridlösung, einen Körper zu erhalten, welchen man seinen Eigenschaften nach als uncondensirten Amidobenzaldehyd ansprechen durfte.

Zugleich erklärte eine Beobachtung die bisherige Erfolglosigkeit der früheren Reduktionsversuche: Orthoamidobenzaldehyd wird nämlich schon von geringen Mengen einer anorganischen Säure in ein gelbes Harz verwandelt, das nur unter besonderen Bedingungen wieder zum Amidobenzaldehyd zurückgeführt werden kann. (Siehe weiter unten.)

Die Anwendung saurer Reduktionsmittel (Zinn und Salzsäure, Zink und Eisessig etc.) zur direkten Darstellung uncondensirter Amidoaldehyde war daher von vornherein ausgeschlossen und nur von neutralen oder basischen Reduktionsmitteln konnte man die Bildung eines Amidoaldehydes erwarten.

In der That gelang es kurz darauf P. Friedländer[2]) durch Reduktion des Orthonitrobenzaldehyds mittelst frisch gefälltem Eisenhydroxydul mit Leichtigkeit den Orthoamidobenzaldehyd darzustellen.

Diese Methode verdient den Vorzug vor der von Gabriel beschriebenen, sobald es sich um Darstellung grösserer Quantitäten von Orthoamidobenzaldehyd handelt, vorausgesetzt, dass das Ausgangsprodukt — Orthonitrobenzaldehyd — in nicht zu schwieriger Weise zu beschaffen ist.

---

[1]) Ber. XV 2004.
[2]) Ber. XV 2572.

Nach dem durch eine von Herrn Dr. Einhorn entdeckte Modifikation eines früher angegebenen Verfahrens[1]) die Darstellung des letztgenannten Körpers wesentlich vereinfacht war, bot die Gewinnung grösserer Mengen von Orthoamidobenzaldehyd keine erheblichen Schwierigkeiten mehr dar und konnte derselbe in verschiedener Richtung näher studirt werden.

---

[1]) P. Friedländer u. R. Henriques Ber. XIV 2801.

Theoretischer Theil.

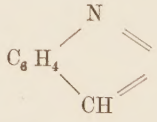
Besitzt auch der auf dem oben angedeuteten Wege dargestellte Körper die Zusammensetzung eines Amidobenzaldehyds — C_7H_7NO —, so schien es doch zunächst wünschenswerth, die Existenz einer freien Amid- und Aldehydgruppe in der Verbindung auch durch chemische Reaktionen zu konstatiren.

Die Amidogruppe liess sich nachweisen durch Ueberführung in die Hydroxylgruppe (mittelst Erwärmen des Amidobenzaldehyds mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung unter Bildung von Salicylaldehyd), sowie durch Entstehen eines nicht mehr basischen Acetylproduktes bei gelindem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Die Anwesenheit einer Aldehydgruppe dokumentirte sich hinlänglich durch Löslichkeit des Körpers in Natriumbisulfit, sowie durch die Reduktionsfähigkeit ammoniakalischer Silberlösung gegenüber.

Sodann schien es vor Allem von Interesse, den Körper auf seine Condensationsfähigkeit zu prüfen.

Es war zunächst die Entstehung einer Verbindung von der Formel



durch Wasserabspaltung innerhalb eines Molekuls des Amidobenzaldehyds nicht undenkbar und in der That

glaubte Ch. Rudolph[1]) bei der Reduktion der öligen Antheile des nitrirten Benzaldehyds mit Zinn und Eisessig einen derartigen Körper erhalten zu haben. Unter diesen Umständen bildet sich indessen, wie eine spätere Untersuchung von Friedländer und Henriques[2]) gezeigt hat, wesentlich das innere Anhydrid der Orthoamidobenzoësäure, das Anthranil.

Allerdings neigt Orthoamidobenzaldehyd äusserst leicht zu Condensationen unter Wasseraustritt; es treten jedoch hiebei stets mehrere Molekule derselben Verbindung unter Wasseraustritt zusammen und das weiter unten beschriebene Produkt der Einwirkung anorganischer Säuren besitzt nicht die Zusammensetzung

$$C_7\ H_7\ N$$

sondern

$$C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O$$

In welcher Weise diese Verbindung zusammengesetzt ist, liess sich mit Sicherheit nicht entscheiden, jedoch dürfte man nicht zu weit fehl gehen, wenn man das Zustandekommen dieses Körpers der Vereinigung einer Aldehydgruppe des einen Molekuls mit einer Amidogruppe eines zweiten Molekuls zuschreibt[3]), wofür ausser der sehr schwach basischen Eigenschaft, auch die leichte Spaltbarkeit durch verdünnte anorganische Säuren in ursprünglichen Aldehyd spricht.

Interessanter, weil besser charakterisirt, sind die Produkte, welche durch Wasserabspaltung aus Orthoamidobenzaldehyd und andern Körpern erhalten wurden.

---

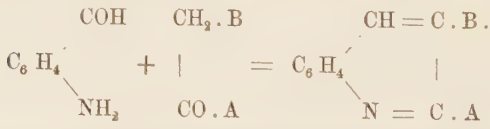
[1]) Ber. XIII 310.

[2]) Ber. XV 2105.

[3]) Nach Art der Bildung von Benzylidenanilin Laurent, Gerhardt: Journ. 1850. 488.

P. Friedländer[1]) hat zuerst auf eine Reaktion hingewiesen, durch welche man in einfacher Weise vom Orthoamidobenzaldehyd aus zum Chinolin gelangt.

Man versetzt eine wässerige verdünnte Lösung von Orthoamidobenzaldehyd mit wenig Acetaldehyd und ein paar Tropfen Natronlauge und isolirt das direkt gebildete Chinolin in bekannter Weise. Eine nähere Untersuchung dieser Umsetzung hat nun gezeigt, dass dieselbe nicht auf Acetaldehyd allein beschränkt ist, und dass eine ganze Reihe von Aldehyden und Ketonen in analoger Weise mit Orthoamidobenzaldehyd unter Bildung von Chinolinderivaten reagiren. Solche Verbindungen entstehen allgemein nach der Gleichung



und es ist leicht ersichtlich, dass man bei Einwirkung von Ketonen der Form

$$CH_3—CO—C—$$

zu α-Substitutionsprodukten, bei Einwirken von Aldehyden von der Form

$$—CH_2—COH$$

zu β-Substitutionsderivaten des Chinolins gelangt.

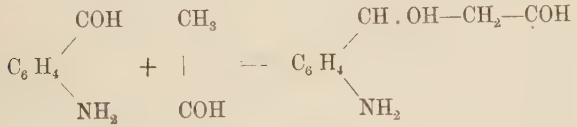
Als Condensationsmittel diente nach dem Vorgang analoger Umsetzungen[2]) in allen Fällen verdünnte Natronlauge und die Reaktion vollzieht sich meist in der Kälte und in verdünnter wässeriger Lösung glatt bis zur Bildung des betreffenden Chinolinderivates.

---

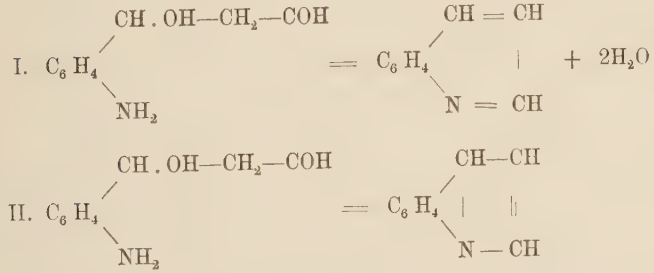
[1]) Ber. XV 2573.

[2]) A. Bæyer und V. Drewsen, Ber. XV. 2856. Claisen: Ann. chem. Pharm. 218. 121 u. a. a. O.

Obwohl hiebei Zwischenprodukte nicht isolirt werden konnten, scheint es nach den Beobachtungen von Bæyer und Drewsen wahrscheinlich, dass verdünnte Natronlauge zunächst die Entstehung eines aldolartigen Derivates des Orthoamidobenzaldehyds bewirkt, welches dann durch Wasseraustritt in ein Chinolinderivat übergeht.



Die hiebei stattfindende Wasserabspaltung kann jedoch in verschiedener Weise formulirt werden.



Zwischen beiden Formeln, von denen sich die letztere einigen Beobachtungeu von A. Weinberg über Aethylhydrocarbostyril besser anpasst, zu entscheiden, ist jedenfalls verfrüht; vielleicht lässt sich durch eine Untersuchung analoger Condensationsvorgänge am Monomethylorthoamidobenzaldehyd diese Frage später lösen.

Auf dem im Vorstehenden angedeuteten Wege wurden folgende weiter unten näher beschriebene Körper dargestellt:

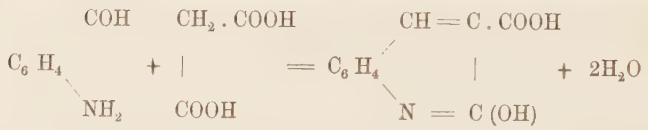
Chinolin, Chinaldin, α Phenylchinolin, β Phenylchinolin, Chinaldincarbonsäure.

In etwas anderer Weise verlaufen Condensationen mit einigen Derivaten der Essigsäure. Hier führt die Gruppe

$$CH_2—COOH$$

zur Bildung eines Carbostyrilderivates.

Beispielsweise führe ich die Reaktion an, die eintritt, wenn Malonsäure auf Amidobenzaldehyd einwirkt:



Man gelangt so zu einer β-Carbostyrilcarbonsäure.

In ähnlicher Weise wurden erhalten

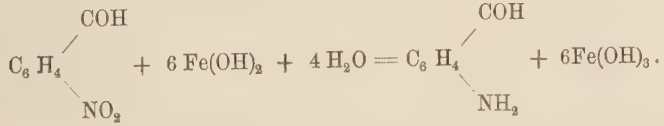
Acetylcarbostyril und

Benzoylcarbostyril.

Experimenteller Theil.

Orthoamidobenzaldehyd.

Schon in der Einleitung wurde kurz erwähnt, dass man den Orthoamidobenzaldehyd durch Reduktion des Orthonitrobenzaldehyds mit Eisenoxydulsalz erhält. Hiebei verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



Eine nähere Betrachtung dieser Darstellungsmethode zeigte, dass man, um eine vorzügliche Ausbeute zu erzielen (ca. 90% der theoretischen Menge), am zweckmässigsten folgendermassen verfährt: 50 Theile Eisenvitriol löst man in Wasser und fällt mit 30 Theilen wässerigem Ammoniak, fügt dann 3 Theile Orthonitrobenzaldehyd, den man unter Wasser geschmolzen, zu und schüttelt die Masse tüchtig durcheinander. Wenn die grüne Farbe des Oxydulsalzes in die gelbe des Oxydsalzes umgeschlagen ist, gibt man, um sicher allen Orthonitrobenzaldehyd zu reduciren, nochmals Eisenoxydul zu, das man durch Fällen von 30 Theilen Eisenvitriol und 17 Theilen Ammoniak erhalten. Die Reaktion, welche im Sinne obiger Gleichung verläuft, ist beendet, wenn Aceton und Natronlauge (nach Bæyer und Drewsen) keine Indigoabscheidung mehr gibt. Man destillirt dann mit Wasserdämpfen voll-

ständig über und erhält eine grünlich gelb gefärbte Flüssigkeit von widerlich süssem, an Indigküpe und Indol erinnernden Geruch, aus welchem bald bei genügender Abkühlung in schönen, silberglänzenden Blättchen der Orthoamidobenzaldehyd in ca. 30 % hinlänglich rein auskrystallisirt. Filtrirt man von den Krystallen ab, so erhält man aus dem Filtrat durch Extrahiren mit Aether und Verdunsten desselben den Rest und zwar ungefähr 50—60 %. Um erhebliche Mengen an Aether zu sparen, setzt man zur wässerigen Lösung des Amidobenzaldehyds reines Chlornatrium, wodurch der Aldehyd unverändert aus seiner Lösung ausgeschieden wird.

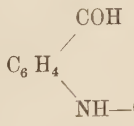
Ausser den bekannten Eigenschaften des Amidoaldehyds, bei denen ich auf die oben angezogenen Mittheilungen von Gabriel und von Friedländer verweisen muss, sei hier noch erwähnt, dass derselbe sich in ca. 200 Theilen kaltem Wasser löst, sich an der Luft verflüchtigt unter Zurücklassung eines gelben, amorphen, sich in Aether nicht mehr lösenden und nicht näher untersuchten Produktes, während er sich im Exsikator längere Zeit aufbewahren lässt.

Alkalien verhalten sich indifferent gegen Amidobenzaldehyd.

Acetylverbindung.

Erwärmt man trocknen Amidobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit und verdampft mehreremale zur Trockne, um das überschüssige Anhydrid als Essigäther zu verflüchtigen, so erhält man eine nach dem Erkalten erstarrende Masse, welche sich leicht in Natriumbisulfit, sowie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst und aus heissem Wasser in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 70°—71° krystallisirt. In heisser concentrirter Natronlauge löst sich die Verbindung und wird sofort in Amidobenzaldehyd gespalten.

Sie besitzt die Constitution:



und lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

I.

0,2174 gr. Substanz gaben:
0,5280 CO_2 und 0,2090 H_2O

Gefunden	Berechnet f. $C_9H_9NO_2$
66,2%	66,25% C
5,56%	5,52% H

II.

0,2000 gr. Substanz gaben:
0,4856 CO_2 und 0,1008 H_2O

Gefunden:
66,3% C
5,5% H

Verhalten des Orthoamidobenzaldehyds gegen Säuren.

Orthoamidobenzaldehyd löst sich in kalter concentrirter Salzsäure mit hellrother Farbe. Dass hier unzweifelhaft, wenn auch nur vorübergehend, das salzsaure Salz

$$C_7 H_7 NO . HCl .$$

in Lösung ist, geht einestheils daraus hervor, dass man mit Wasserdämpfen flüchtigen Amidoaldehyd erhielt, wenn diese rothe Flüssigkeit in überschüssiges Ammoniak gegossen wurde, und wird anderntheils noch durch die Bildung eines Platindoppelsalzes bestätigt.

Fällt man nämlich mit Platinchlorid, so lange die Lösung noch sehr hellroth ist, so scheidet sich ein Körper aus, der aus verdünnter Salzsäure in schönen grossen Prismen von gelber Farbe krystallisirt und sich beim Behandeln mit Wasser unter Abscheidung eines amorphen, gelben Pulvers zersetzt; ebenso tritt beim Schmelzen bei über 210° Zersetzung des Körpers ein.

Die Substanz verlor bei 105° getrocknet nichts mehr an Gewicht und bei der Analyse gaben

0,4085 gr. Substanz 0,1215 gr. Pt.

Gefunden

29,73% Pt.

$$\text{Berechnet f. } (C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} . HCl)_2 \; Pt \; Cl_4$$

29,80 % Pt.

Lässt man jedoch die Lösung des Amidobenzaldehyds in concentrirter Salzsäure längere Zeit stehen, so geht nach und nach die hellrothe Farbe in die dunkelrothe über und man erhält nach dem Verdunsten aller überschüssigen Salzsäure im luftleeren Exsikator über Kalk und Schwefelsäure nach 3—4 Tagen einen dunkelrothen Syrup, der endlich zu schön ziegelrothen, dicken Prismen erstarrt, welche auf porösen Thonplatten abgesaugt und im Vacuum getrocknet wurden.

Die Substanz wird durch Wasser zu einem amorphen, gelben Körper umgewandelt und löst sich in Aether und verdünnten Säuren.

Bei der Analyse gaben

0,2283 gr. Substanz

0,1241 gr. Ag Cl u. 0,0025 Ag.

Gefunden

13,56% Cl ,

woraus sich auf eine Zusammensetzung von der Formel

$$C_{14} H_{12} N_2 O . HCl$$

schliessen liess, für welche sich

13,66% Cl

berechnen.

Verdünnte Säuren wirken in der Kälte condensirend auf den Orthoamidobenzaldehyd.

Versetzt man eine wässerige, kalte (ca. 15° C) concentrirte Lösung von Amidobenzaldehyd mit wenig Salzsäure, so färbt sich die anfangs klare Flüssigkeit bald roth und nach längerer Zeit fällt ein gelblicher, harzartiger Körper nieder, während die Flüssigkeit röthlich

gefärbt bleibt. Bei gleichem Behandeln mit Schwefelsäure trübt sich die Lösung des Amidoaldehyds sehr viel schneller und man erhält denselben Körper, welcher jedoch beim Waschen hartnäckig Schwefelsäure zurückhält und daher bei der Analyse nicht genau stimmende Zahlen gab.

0,2011 gr. Substanz lieferten
0,5600 gr. CO_2 und 0,0994 H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{14} H_{12} N_2 O$
75,7% C	75,0% C
5,4% H	5,2% H

Der Niederschlag wurde desshalb mit verdünnter Sodalösung gewaschen und aus Chloroform oder Alkohol umkrystallisirt, was wegen harzartigen Verunreinigungen einige Schwierigkeiten verursachte.

Die Analyse der mit Aether gewaschenen Krystalle lieferte jetzt das Resultat:

0,2000 gr. Substanz gaben
0,5434 CO_2 und 0,0936 H_2O

Gefunden
74,6% C.
5,2% H.

Die Verbindung, welche in Tafeln krystallisirt, die bei raschem Erhitzen bei 188 –89° schmelzen, bei langsamem Erwärmen sich vorher zersetzen, besitzt nur schwach basische Eigenschaften, indem sie sich in Säuren löst, durch Wasser aber zum grossen Theil wieder ausgefällt wird. Sie ist geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Beim Kochen mit verdünnter Säure wird unter Wasseraufnahme Aldehyd regenerirt, was sich durch Eingiessen der heissen Lösung in Natronlauge leicht nachweisen liess. Die gleiche Spaltung tritt beim Lösen in concentrirter Salzsäure ein, in welcher sich die

Verbindung fast farblos löst. Beim Verdünnen der Lösung mit nicht zu viel Wasser färbt sie sich schnell roth und enthält offenbar das oben beschriebene salzsaure Salz des Condensationsproduktes

$$C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O\ .\ H\ Cl\ ,$$

welches durch weiteren Zusatz von Wasser zersetzt wird.

Lässt man eine concentrirte wässerige Lösung von Amidoaldehyd nach dem Ansäuern so lange stehen bis sie sich intensiv roth gefärbt hat und fällt dann in diesem Stadium mit Platinchlorid, so erhält man rothe Flocken, welche mit Alkohol und Aether gewaschen bei 110° getrocknet und analysirt wurden.

I.

0,1925 gr. Substanz gaben 0,0390 gr. Pt.

Gefunden

20,3% Pt.

Berechnet f. $(C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O\ .\ HCl)_2\ Pt.\ Cl_4$

22,5% Pt.

II.

0,2291 gr. Substanz gaben 0,0464 gr. Pt.

= 20,2% Pt.

III.

0,3000 gr. Substanz gaben 0,0612 gr. Pt.

= 20,4% Pt.

IV.

0,3120 gr. Substanz gaben 0,0648 gr. Pt.

= 20,8% Pt.

Da das Salz auch bei höherem Erhitzen keinen Gewichtsverlust erlitt, ist der Mindergehalt an Platin nicht auf ein oder zwei Moleküle Krystallwasser zurückzuführen und darf derselbe wohl einer unvermeidlichen Zersetzung beim Auswaschen zugeschrieben werden.

Chinolin.

Erwärmt man Orthoamidobenzaldehyd, wie bereits im theoretischen Theil angegeben, mit Aethylaldehyd und wenig Natronlauge in wässeriger Lösung kurze Zeit auf 40°—50° C. und verjagt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure den überschüssigen Acetaldehyd, so erhält man beim Uebersättigen mit Natronlauge eine starke Trübung und intensiven Geruch von Chinolin.

Die so dargestellte Base zeigt alle ihr eigenthümlichen Eigenschaften und lieferte aus salzsaurer Lösung mit Platinchlorid eine Doppelverbindung, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure noch ein Molekül Krystallwasser enthielt.

Gefunden

2,90% H_2O

28,75% Pt.

Berechnet f. $(C_9 H_7 N . HCl)_2 Pt. Cl_4$

2,63% H_2O

29,01% Pt.

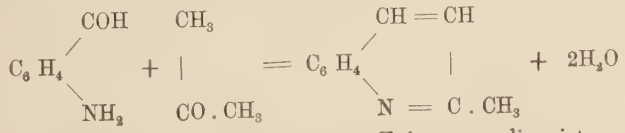
Bemerken möchte ich hiebei noch, dass 1- oder 2%ige Natronlauge in der Kälte nicht auf den Amidoaldehyd in der Weise einwirken, wie dies nach analogen Fällen beim Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd[1]) geschieht.

[1]) Bæyer und Drewsen XIV.

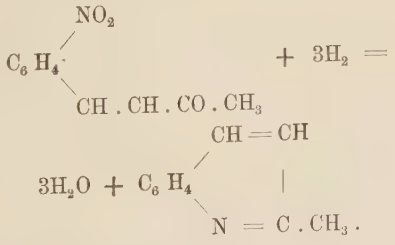
α-Methylchinolin.

(Chinaldin.)

Wässerige Lösungen von Orthoamidobenzaldehyd und reinem Aceton vereinigen sich auf Zusatz von wenig Natronlauge bereits in der Kälte zu α-Methylchinolin nach der Gleichung



Säuert man nach kurzer Zeit an, digerirt mit Kaliumdichromat, um etwaige Verunreinigungen zu oxydiren, und kocht das überschüssige Aceton weg, so geht mit Wasserdampf ein helles, leicht bewegliches Oel von süsslichem, an Chinolin und Aethylcarbostyril erinnernden Geruch über, das bei 240° siedet. Diese Verbindung ist auf ähnlichem Wege bereits von verschiedener Seite vor längerer Zeit dargestellt worden. Eine Patentangabe der Farbwerke zu Höchst[1]) beschreibt die Bildung dieses Körpers durch Reduktion von Orthonitrobenzylidenaceton:



[1]) D. R. P. Nr. 2238 Ber. XVI 982.

Aus demselben auf andere Weise dargestellten Körper erhielt V. Drewsen[2]) die gleiche Base.

E. Fischer und H. Kuzel[3]) stellten ebenfalls dieselbe dar durch Kochen von Orthonitrocinnamylacetessigester mit Zinnchlorür. (Vergl. auch Schultz.[4]) Zur technischen Darstellung dürfte der von Dœbner und v. Miller[5]) vorgeschlagene Weg der empfehlenswertheste sein, welcher darin besteht, dass man Glycol oder Aldehyd auf Anilin, Nitrobenzol und concentrirte Schwefelsäure einwirken lässt.

Das Platindoppelsatz krystallisirt aus Wasser in schwer löslichen, morgenrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 226° und gab bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung.

Gefunden

28,03 % Pt.

Berechnet für $(C_6H_4 \begin{matrix} CH = CH \\ | \\ N = C.CH_3 \end{matrix} . HCl)_2 \; Pt\,Cl_4$

28,3 % Pt.

Zur völligen Constatirung der Identität wurde die Base durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink nach den Angaben von Jacobsen und Reimer[6]) in das charakteristische, in schön gelben Nadeln krystallisirende **Chinophtalon (Chinolingelb)** übergeführt, dessen Eigenschaften und dessen Schmelzpunkt bei 232° in Uebereinstimmung mit den genannten Autoren gefunden wurde.

---

[2]) Ber. XVI 1953.
[3]) Ber. XVI 165.
[4]) Ber. XVI 2600.
[5]) Ber. XIV 2812 und XV 3075.
[6]) Ber. XVI 1082.

α.-Phenylchinolin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung von Amidoaldehyd und etwas überschüssigem Acetophenon in verdünntem Alkohol mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und kurze Zeit gelinde erwärmt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Acetophenons und Alkohols fällt Natronlauge aus der vorher angesäuerten Lösung α-Phenylchinolin, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Form schön weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 84° erhalten wird. Es ist in gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, ebenso in Säuren, in Wasser fast unlöslich und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nur schwierig. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1359 gr. Substanz gaben

0,4380 CO_2 und 0,0660 H_2O

Gefunden

87,88% C

5,39% H

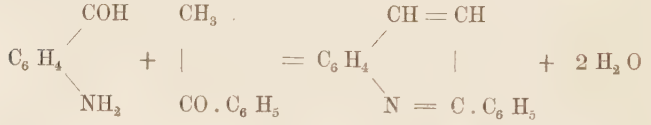
Berechnet für $C_6H_4 \begin{cases} CH = CH \\ \quad | \\ N - C \cdot C_6H_5 \end{cases}$

87,80% C

5,36% H

Eine hiemit in allen Eigenschaften übereinstimmende Verbindung von derselben Zusammensetzung ist bereits

vor Kurzem von Grimaux[1]) durch Erhitzen von Anilin, Nitrobenzol und Zimmtaldehyd dargestellt, jedoch als γ-Phenylchinolin bezeichnet worden, während Dœbner und v. Miller[2]) den auf demselben Weg dargestellten Körper als α-Phenylchinolin ansprechen. Machen es auch die letzten Untersuchungen wahrscheinlich, dass die vermuthete Strukturformel die richtige ist, so darf doch die Indentität der auf beiden Wegen dargestellten Verbindung als willkommene Bestätigung betrachtet werden. Die Bildung der Base verläuft nach der Gleichung



[1]) Compt. rend. 1883, 584.
[2]) Ber. XVI 1664.

β-Phenylchinolin.

Der zur Darstellung dieser Base nothwendige Phenylessigsäurealdehyd wurde nach den Angaben von Bæyer und Erlenmeyer[1]) durch Destillation der Oxacrylsäure mit Wasserdampf dargestellt.

Phenylessigsäurealdehyd vereinigt sich auf Zusatz von wenig Natronlauge mit Orthoamidobenzaldehyd in der verdünnten alkoholischen Lösung zu β-Phenylchinolin. Man reinigt dasselbe von Zersetzungsprodukten des leicht veränderlichen Phenylessigsäurealdehyds durch Umkrystallisiren des ziemlich schwer löslichen salzsauren Salzes aus verdünnter Salzsäure. Dasselbe bildet feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 93°, die durch viel Wasser partiell zersetzt werden. Natronlauge scheidet hieraus β-Phenylchinolin als farbloses Oel ab, welches bei niedriger Temperatur erstarrt, sich leicht in gebräuchlichen Lösungsmitteln löst und mit Wasserdämpfen, denen es einen angenehmen, dem α-Phenylchinolin sehr ähnlichen Geruch ertheilt, schwer flüchtig ist. Das Platindoppelsalz bildet feine, gelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind.

Die Analyse des Körpers, der nur in geringen Mengen zur Verfügung stand ergab:

0,3250 gr. Substanz gaben 0,0755 gr. Pt.

Gefunden

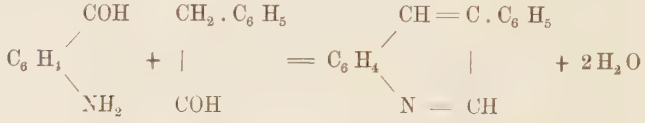
23,25% Pt.

[1]) Ber. XIII 305.

Berechnet für $(C_6H_4\begin{matrix}CH=C.C_6H_5\\|\\N=CH\end{matrix}.HCl)_2\ PtCl_4$

23,69% Pt.

Die Constitution des β-Phenylchinolins, dessen Siedepunkt über 360° liegt, erhellt aus nachstehender Gleichung.



α-Methylchinolin-β-carbonsäureäthyläther.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Amidoaldehyd mit einer alkalischen Lösung von Acetessigäther, so trübt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit schon in der Kälte und bei einigem Stehen scheiden sich lange weisse Nadeln einer neuen Verbindung aus, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol im Zustande völliger Reinheit erhalten wurden.

0,2150 gr. Substanz gaben:

0,6100 CO_2 und 0,1250 H_2O

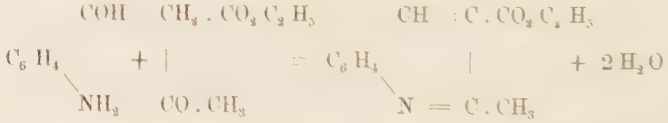
Gefunden	Berechnet f. $C_{13}H_{13}NO_2$
72,33% C	72,55% C
6,05% H	6,04% H

Dieselbe löst sich leicht in gewöhnlichen Lösungsmitteln, nicht in Wasser; sie schmilzt bei 71° und destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt. Sie besitzt basische Eigenschaften, löst sich unverändert in Mineralsäuren und gibt aus salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz, das aus heissem Wasser in goldgelben, breiten Nadeln krystallisirt. Es besitzt die Zusammensetzung

$(C_{13} . H_{13} NO_2 . HCl)_2 Pt. Cl_4 + 2H_2O$

Gefunden	Berechnet
4,5% H_2O	4,11% H_2O
22,17% Pt.	21,92% Pt.

Wie sich aus der weiter unten beschriebenen Umsetzung ergibt, ist die Substanz als der Aethyläther einer Lepidincarbonsäure aufzufassen und lässt sich ihre Bildung durch folgende Gleichung ausdrücken:



Durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade oder mit wässeriger Salzsäure auf 120° wird Aethyl abgespalten. Durch vorsichtiges Neutralisiren der alkalischen oder sauren Lösung lässt sich die freie α Lepidincarbonsäure krystallinisch als schwer löslichen, weissen Niederschlag ausfällen. Derselbe ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, in Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus viel Alkohol in farblosen breiten Nädelchen.

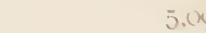
0,2176 gr. Substanz gaben

0,5605 CO_2 und 0,0944 H_2O

Gefunden

70,29% C

5,09% H



Berechnet für C_6H_4

70,59% C

4,81% H

Die Säure schmilzt bei 234° und zersetzt sich dabei in Kohlensäure und α Lepidin; ihr salzsaures Salz ist in überschüssiger Salzsäure schwer löslich und vereinigt sich mit Platinchlorid zu einer Doppelverbindung.

Um eine eventuell allgemeine Giltigkeit dieser Reaktion nachzuweisen, wurde die Einwirkung von

Amidoaldehyd auf den von Bæyer[1]) dargestellten Benzoylessigäther in wässeriger alkalischer Lösung untersucht. Es stellte sich jedoch heraus, dass die zum Eintreten der Reaktion nothwendige Erwärmung einen vorherigen Zerfall des Benzoylessigäthers in Kohlensäure und Acetophenon bewirkt, welches sich dann mit Amidoaldehyd zu dem bereits beschriebenen α Phenylchinolin vereinigt. Dasselbe wurde in Form seines gut krystallisirenden (durch Wasser zersetzbaren) Platindoppelsalzes analysirt und lieferte hiebei folgende Zahlen:

0,2020 gr. Substanz gaben 0,0476 gr. Pt.

Gefunden

23,56% Pt.

Berechnet f. $(C_{15}\ H_{11}\ N\ .\ HCl)_2\ Pt.\ Cl_4$

23,69% Pt.

---

[1]) Ber. XV 2705.

Oxychinolinmethylketon.

Die Vereinigung von Orthoamidoaldehyd und Acetessigäther kann unter andern Umständen in anderer Weise verlaufen. Erhitzt man beide Verbindungen ohne Lösungsmittel, so tritt bei ca. 160° eine lebhafte Reaktion ein unter Entwickelung von Alkohol und Wasserdämpfen. Das feste, krystallinisch erstarrende Reaktionsprodukt wird durch Waschen mit Aether von überschüssigem Acetessigäther befreit und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 232°, welche nach der Analyse die Formel $C_{11}H_9NO_2$ besitzen.

I.

0,2510 gr. Substanz gaben
0,6464 CO_2 und 0,1014 H_2O

Berechnet	Gefunden
70,59% C	70,24% C
4,81% H	4,81% H

II.

0,2130 gr. Substanz gaben
0,5486 CO_2. — H_2O.

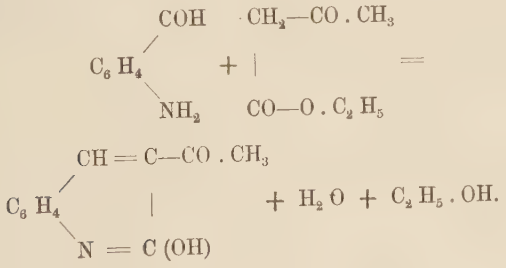
Gefunden: 70,28% C. — H.

Die Verbindung ist isomer mit der oben beschriebenen Lepidincarbonsäure, unterscheidet sich aber in ihren Eigenschaften wesentlich von letzterer. Sie ist in kohlensaurem Natron unlöslich, leicht löslich dagegen in

verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt. Verbindungen mit Mineralsäuren, in denen die Substanz leichter löslich als in Wasser ist, konnten nicht erhalten werden. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper schwer löslich. Aus viel heissem Wasser krystallisirt er beim Erkalten völlig aus, in feinen schwach gefärbten, verfilzten Nadeln.

Phosphorpentachlorid wirkt auf das Methylketon unter Bildung einer flüchtigen nach Chlorchinolin riechenden Verbindung ein.

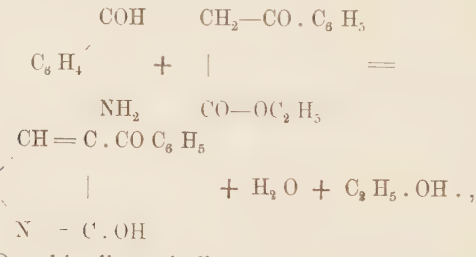
Ich betrachte die Substanz als ein β-Methylketon des Carbostyrils und erkläre mir ihre Bildung durch folgende Gleichung:



Oxychinolinphenylketon.

Löst man reinen Amidobenzaldehyd in Benzoylessigäther und erhitzt, so wirken die Körper in der bei vorstehender Verbindung beschriebenen analogen Weise auf einander ein. Rührt man das Reaktionsprodukt mit Aether, um den überschüssigen Benzoylessigäther wegzubringen, an und filtrirt, so erhält man eine weisse Krystallmasse, welche aus Eisessig in schönen farblosen Nadeln sich abscheidet, deren Schmelzpunkt über 270° liegen.

Die Verbindung, deren Constitution aus nachstehender Gleichung klargestellt wird:



ist dem Oxychinolinmethylketon äusserst ähnlich und unterscheidet sich von ihm fast nur durch ihre schwerere Löslichkeit und durch ihren höhern Schmelzpunkt.

Bei der Analyse wurden Zahlen gefunden, welche mit der erwarteten Zusammensetzung stimmten:

0,1320 gr. Substanz gaben

0,3715 gr. CO_2 und 0,0568 gr. H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_2$
76,9% C	77,10% C
4,7% H	4,41% H

β-Carbostyrilcarbonsäure.
(Salicylsäure des Chinolins.)

In einer „Notiz über die Abkömmlinge der Malonsäure“ beschreibt L. Rügheimer[1]) einige Versuche, welche in der Absicht unternommen wurden, Anilin und Malonsäure zu Chinolinderivaten zu condensiren. Ich habe die Malonsäure mit Orthoamidobenzaldehyd reagiren lassen und gelangte zu folgenden Resultaten:

Mengt man Orthoamidobenzaldehyd mit überschüssiger Malonsäure (Malonsäureäther ist ohne Einwirkung), so wirken beide schon in der Kälte aufeinander und man erhält eine dunkelrothe, weiche Masse, welche beim Erhitzen auf 120° immer heller wird, zuletzt sich gelb färbt und krystallinisch erstarrt.

Man löst das fertig gebildete Produkt in kochender Soda und fällt mit Säure einen weissen Körper, der in Aether und andern gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Eisessig leichter löslich ist. Aus wenig Alkohol umkrystallisirt, lieferten die so erhaltenen breiten Nadeln oder langen Spiesse, deren Schmelzpunkt über 320° liegt, Zahlen, welche die oben aufgestellte Formel einer Carbostyrilcarbonsäure bestätigen.

0,1827 gr. Substanz gaben
0,4251 CO_2 und 0,0640 H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$
63,5% C	63,5% C
3,8% H	3,7% H

[1]) Ber. XVII 235.

Bei näherem Studium dieser Säure zeigte sich, dass sie als eine isomere Verbindung mit der von W. Königs[1]) beschriebenen Oxycinchoninsäure (γ-Carbostyrilcarbonsäure), welche derselbe durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit Kali erhielt, die grösste Aehnlichkeit besitzt.

Was die Salze der β-Säure anlangt, so erzeugt Chlorbarium in der ammoniakalischen Lösung der Säure einen farblosen, krystallinischen Niederschlag des Barytsalzes, welches bei 120—130° getrocknet und analysirt wurde.

0,1114 gr. Substanz gaben
0,0499 Ba SO_4
Gefunden
26,7% Ba

Berechnet f. $C_6H_4 \begin{cases} CH = C.COO\,ba \\ \quad | \\ N = C.OH. \end{cases}$

26,33% Ba.

Essigsaures Kupfer gibt ein weisses, schwer lösliches Kupfersalz, welches aus heissem Wasser in blassgrünen Nädelchen krystallisirt.

Bleinitrat erzeugt einen voluminösen, schwer löslichen Niederschlag.

Salpetersaures Silber bildet mit der Lösung der Säure ein Silbersalz, das ein eigenthümliches Verhalten zeigt, analog dem Silbersalz der Oxycinchoninsäure, über welches W. Königs und Georg Körner[2]) berichten. Erhitzt man nämlich das Salz in einem Verbrennungsrohr im Kohlensäurestrom, so schmilzt es

[1]) Ber. XII 97.
[2]) Ber. XVI 2152.

dabei zusammen und unter schwacher Verkohlung sublimirt neben wenig Chinolin in farblosen Nadeln ein Körper, der sich in Natronlauge löste, durch Kohlensäure wieder ausgefällt und als Carbostyril erkannt wurde. — Ein dem Silbersalz der Oxycinchoninsäure analoges, normales Salz, konnte nicht erhalten werden. Versetzt man jedoch die ammoniakalische Lösung der α-Säure mit etwas überschüssigem Ammoniak und Silbernitrat, so krystallisirt beim Eindampfen in gelblichen Nädelchen ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C_{10}\,H_5\,NO_3\,Ag_2$

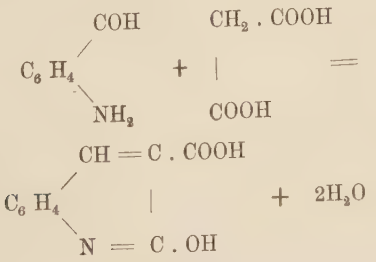
0,1230 gr. Substanz gaben

0,0690 Ag.

Gefunden	Berechnet
56,2% Ag.	56,4% Ag.

Mit Eisenchlorid geben Spuren der Säure eine braunrothe Färbung genau wie die Oxycinchoninsäure.

Das Verhalten der Verbindung charakterisirt sie als Carbostyrilcarbonsäure, deren Bildung nach folgender Gleichung vor sich geht:



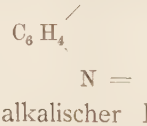
Ihrer Constitution zufolge spreche ich die Säure als Salicylsäure des Chinolins an.

Die übereinstimmenden Eigenschaften der β und der γ-Carbostyrilcarbonsäure fallen noch mehr ins Auge, wenn man ihr Verhalten gegen Phosphorpentachlorid

betrachtet. Königs[1]) erhielt bei Behandlung der Oxycinchoninsäure mit Fünffach-Chlorphosphor die entsprechende gechlorte Säure von der Formel

$$C_9\ H_5\ Cl\ N\ .\ COOH.$$

Erhitzt man nach dieser Vorschrift die β-Carbonsäure mit Phosphorpentachlorid auf 130—140°, so wird die Masse flüssig, entwickelt Salzsäure und man erhält, nachdem man vermöge eines durch die Flüssigkeit geleiteten Luftstromes dieselbe von dem überschüssigen Phosphorpentachlorid und dem gebildeten Phosphoroxychlorid möglichst befreit hat, die entsprechende α-Chlor-β-Chinolincarbonsäure



die aus heisser alkalischer Lösung auf Zusatz einer Säure in langen weissen Nadeln ausfällt. Sie zersetzt sich dabei zum Theil in Kohlensäure und Chlorchinolin.

Eine Chlorbestimmung ergab:

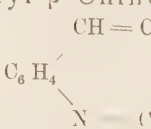
0,1972 gr. Substanz lieferten

0,1245 Ag Cl und 0,0060 Ag.

Gefunden	Berechnet f. $C_{10}\ H_6\ Cl\ NO_2$
16,76% Cl	17,1% Cl,

Während es den öfters genannten Autoren mit Leichtigkeit gelingt durch Behandeln mit alkoholischem Natrium das Chlor gegen Aethoxyl auszutauschen, konnte ich das Chlor nur durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali vollständig ersetzen. Die entstehende

α-Aethoxyl-β-Chinolincarbonsäure



[1]) Ber. XII 98.

besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich in verdünnter Schwefelsäure und wird daraus durch essigsaures Natron in weissen Nädelchen wieder ausgefällt. Sie schmilzt bei 133° (die isomere γ-Verbindung bei 146°), zersetzt sich bei schnellem Erhitzen in Aethylcarbostyril und Kohlensäure, bei langsamem Erhitzen auf 180—200° dagegen in einen hoch schmelzenden Körper, der sich nicht in Natronlauge löst, bei längerem Kochen aber in Carbostyrilcarbonsäure übergeht. Derselbe stellt vielleicht ein inneres Anhydrid dieser Säure dar. Die Analyse der Aethoxylsäure ergab:

0,1148 gr. Substanz lieferten
0,2775 CO_2 und 0,0541 H_2O

Gefunden	Berechnet f. $C_{12}H_{11}NO_2$
6,69% C	66,36% C
5,2% H	5,07% H

Es ist hiemit zu gleicher Zeit ein neuer Beweis für die charakteristische Reaktionsfähigkeit des Chloratoms im α-Chlorchinolin[1]) geliefert.

---

[1]) P. Friedländer und A. Ostermaier Ber. XV 332.
P. Friedländer und A. Weinberg Ber. XV 2676.

CARL THIEME, KIRCHHEIMBOLANDEN.